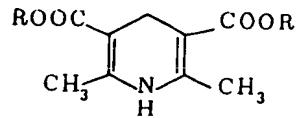


## (54) STABILIZED HALOGEN-CONTAINING RESIN COMPOSITION

(11) 56-163138 (A) (43) 12.12.1981 (19) JP  
 (21) Appl. No. 55-68476 (22) 22.5.1980  
 (71) NITTO KASEI K.K. (72) YOSHIKAZU KITANO  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. C08L27/00, C08K5/34

**PURPOSE:** To provide the titled compsn. which does not cause initial discoloration and is highly stabilized against heat and light, by a method wherein a halogen-cong. resin is stabilized by using a specified N-contg. cyclic compd. and a lead stabilizer in combination.

**CONSTITUTION:** When a halogen contg. resin (A) (e.g. PVC) is stabilized by using a lead stabilizer (B) (e.g. tribasic lead sulfate or lead sterate), a compd. (C) of the formula (wherein R is alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, substd. aryl) is also added. Hitherto, the agent (B) has been added to the resin (A) to stabilize the resin against heat deterioration, but PVC suffered initial discoloration during processing and the stability of PVC articles to light was insufficient. Further, PVC had a tendency to cause a chalking phenomenon when it was used in the open air. When the compd. (C) is used together with the agent (B), the thermal stability of the resin (A) can be increased and the initial discoloration can be improved. Even when the resin is used in the open air over a long period of time, the chalking phenomenon does not occur and surface gloss is not lost.



## (54) VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

(11) 56-163139 (A) (43) 15.12.1981 (19) JP  
 (21) Appl. No. 55-66893 (22) 20.5.1980  
 (71) MITSUBISHI RAYON K.K. (72) KAZUMASA KAMATA(2)  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. C08L27/06, C08L51/00

**PURPOSE:** To provide the titled compsn. having good processability, consisting of PVC and a three-stage polymer in which a relatively high-molecular methyl methacrylate polymer component is arranged on both sides of a copolymer obtid. from a methacrylate ester and an acrylate ester.

**CONSTITUTION:** There is provided a vinyl chloride resin compsn. consisting of 99.9~80pts.wt. PVC (co)polymer (A) having a vinyl chloride content of 80wt% and 0.1~20pts.wt. three-stage polymer (B) obtid. by polymerizing 40~70pts.wt. mixture (ii) consisting of 30~70wt% 1~18C alkyl methacrylate and 70~30wt% 1~18C alkyl acrylate in the presence of 10~45pts.wt. (co)polymer (i) (which contains 80wt% methyl methacrylate and in which  $\eta \cdot sp/c$  is 2 or above) under such a condition that  $\eta \cdot sp/c$  of the component (ii), becomes 1 or below, and then polymerizing 5~40pts.wt. monomer (or mixture) (iii) consisting of 50~100wt% methyl methacrylate and 50~0wt% copolymerizable monomer in the presence of the polymer contg. the components (i) and (ii) under such a condition that  $\eta \cdot sp/c$  of the component (iii) becomes at least 2. This compsn. has excellent roller slip properties and stickiness.

## (54) VINYLIDENE FLUORIDE RESIN COMPOSITION

(11) 56-163140 (A) (43) 15.12.1981 (19) JP  
 (21) Appl. No. 55-67357 (22) 21.5.1980  
 (71) KUREHA KAGAKU KOGYO K.K. (72) TOORU SASAKI(2)  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. C08L27/16// (C08L27/16, C08L33/10)

**PURPOSE:** To provide the titled transparent resin compsn. which maintains ultraviolet shielding effect over a long period of time and exhibits excellent weather resistance of itself, containing a vinylidene fluoride resin and a high-molecular ultraviolet absorber in combination with a methacrylate resin.

**CONSTITUTION:** There is provided a vinylidene fluoride resin compsn. consisting of 50~97wt% vinylidene fluoride resin (A), 0.5~40wt% methacrylate resin (B) (e.g. methyl methacrylate homopolymer or a copolymer obtid. from at least 70mol% methyl methacrylate and methyl acrylate), and 0.5~20wt% high-molecular ultraviolet absorber (C) having an MW of 300 or higher (e.g. benzophenones or benzotriazoles). By using the resin (B), there can be obtid. a compsn. which has excellent weather resistance and maintains ultraviolet shielding effect over a long period of time, superior to those of a compsn. composed of the resin (A) and the agent (C).

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭56-163139

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 27/06  
51/00

識別記号  
101

府内整理番号  
6946-4 J  
7167-4 J

⑯ 公開 昭和56年(1981)12月15日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑯ 塩化ビニル樹脂組成物

⑯ 特 願 昭55-66893

⑯ 出 願 昭55(1980)5月20日

⑯ 発明者 釜田和正

大竹市黒川3丁目3-2

⑯ 発明者 大坂宜久

大竹市小方2丁目5-19

⑯ 発明者 兼田正弘

大竹市黒川3丁目1-2

⑯ 出願人 三菱レイヨン株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番19  
号

⑯ 代理人 弁理士 吉沢敏夫

明細書

1. 発明の名称

塩化ビニル樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 少くとも 80 重量% が塩化ビニルであるが  
塩化ビニル重合体および/又は共重合体  
90.0 ~ 80 重量部と、

(B) 少くとも 80 重量% がメチルメタクリレ  
ートであり、100 質のクロロホルム中に  
0.1 パーの重合体を溶解した溶液について 25  
℃で測定した還元粘度 (ηsp/C) が 2 以上  
である重合体又は共重合体 1.0 ~ 4.5 重量  
部の存在下に、

(B) アルキル基の炭素数が 1 ~ 18 のメタク  
リル酸アルキル 3.0 ~ 7.0 重量% とアルキ  
ル基の炭素数 1 ~ 18 のアクリル酸アルキ  
ル 7.0 ~ 3.0 重量% とからなる混合物 4.0  
~ 7.0 重量部を、(B) 成分の ηsp/C が 1 以下  
となるような条件で重合し、得られた(A)、

(B) 両成分を含む重合体の存在下に、

(C) メチルメタクリレート 5.0 ~ 10.0 重量  
% とそれと共重合可能なモノマー 5.0 ~ 0  
重量% とからなるモノマー又はモノマー混  
合物 5 ~ 40 重量部を、(C) 成分の ηsp/C が  
2 以上となるような条件で重合 (A), (B),  
(C) 成分の和は 10.0 重量部) して得られる  
三段重合物 0.1 ~ 2.0 重量部  
とからなる良好な加工性を有する塩化ビニル  
系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組  
成物に関する。

ポリ塩化ビニルは良好な化学的物理的性質を  
有し、広く用いられているが種々の意味で加工  
性が悪いといふ欠点がある。即ち溶融粘度が高  
く、流动性が悪く、加工温度が熱分解温度に近  
い為に成形加工領域が狭く、ダル化速度が遅い  
ためにロール混練操作等で速かに粉体から均一  
な溶融物となり難く溶融成形物の表面状態が劣

惡になる場合が多い。可塑剤の添加がこれらの欠点の一部を解決することは良く知られているが、可塑剤の揮発逃散等の問題がある他に機械的性質の低下をもたらし、硬質ポリ塩化ビニル用途の全面的解決にはほど遠い。

一方塩化ビニル樹脂の成形加工時に樹脂のグル化速度を速めたり、成形機の金属面への粘着性を低下させることによつて生産性を向上させ、かつ成形品の表面を平滑にし、長時間連続成形しても成形品に変らぬ光沢を付与させたり、成形品の深絞りを可能にしたりする、いわゆる加工性の向上を目的として塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつかが加工助剤として検討され、一部の用途では大きな成果を得ているが、現在市場で使用されている主なものはメチルメタクリレートを主成分とする共重合体である。これらを混合した塩化ビニル樹脂はグル化速度の促進効果が大きく、又高温での引張り伸度が増大するなど二次加工性が大巾に改善されるが、一方では押出フィルムの光沢の欠如、

上し、なおかつカレンダーリングの際のロール面からの離型性など滑性の長期持続性に悩めて優れた特性を有する組成物も考案され、かなりの効果をあげているが、一方では生産性の向上、省エネルギー等の見地から塩化ビニル樹脂の加工時にさらにグル化が早く、かつ滑性の持続性の大きい加工助剤が求められており、上記組成物では限界がある。又配合によつては、成形加工時に金型等への付着物の増加(プレートアウト)が見られることもあり、市場の要求を充分に満足しているとはいえない状態である。

本発明者らは以上の点を考慮して広範囲な検討を行つた結果、前記ポリメチルメタクリレート系が有する優れた加工特性を有しながら、且つ優れた滑性の持続性をも有し、しかもプレートアウト現象のない組成物を得ることに成功し本発明に到達した。

本発明は(I)少くとも80重量%が塩化ビニルであるポリ塩化ビニル重合体および/又は共重合体9.9~80重量部と、

未グル化物の発生(フィッシュアイとも呼ばれる)等の成形品の商品価値を落とすような欠点を有している。又上記メチルメタクリレート共重合体は、本質的に金属面への粘着性が大きくそのうえ、溶融粘度が高いため、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を添加した塩化ビニル系樹脂組成物の成形加工時にはトルク(混練抵抗)が著しく増大するという生産性に関連した欠点が見出されている。

これらの欠点を改善する目的で種々滑剤の併用も検討されているが、塩化ビニル系樹脂組成物の物理的性質の保持面から使用量に上限があるうえ、この範囲内でも滑性の持続性の欠除:成形品表面へのブルーム加工成形時の金型等への滑剤の付着(プレートアウトとも言う)等の欠点がさらに生起するため一般的な解決法とはなりえない。

上記の問題点を一挙に解決する組成物としてすなわち塩化ビニル樹脂の透明性を保持し、高温での伸度、深絞り成形などの二次加工性を向

(I)少くとも80重量%がメチルメタクリレートであり、100重量%のクロロホルム中に0.1%の重合体を溶解した溶液について25℃で測定した還元粘度(ηsp/C)が2以上である重合体又は共重合体10~45重量部の存在下に、

(II)アルキル基の炭素数が1~18のメタクリル酸アルキル30~70重量%とアルキル基の炭素数1~18のアクリル酸アルキル70~30重量%および必要に応じ多官能性单量体を含む混合物4.0~7.0重量部を、(II)成分のηsp/Cが1以下となるような条件で重合し、得られた(I)、(II)両成分を含む重合体の存在下に、

(C)メチルメタクリレート50~100重量%とそれと共重合可能なモノマー50~0重量%とから成るモノマー又はモノマー混合物5~40重量部を、(C)成分のηsp/Cが2以上となるような条件で重合(I)、(II)、(C)成分の和は100重量部)して得られる三度重合物0.1~20重量部とからなる良好な加工性を有する塩化ビニル樹脂組成物であり、ポリメチルメタクリレートの

有する二次加工性を具備したまま、優れた滑性の持続性を有し、しかも成形加工時にブリードやブレートアウトのない透明な新規な塩化ビニル系組成物を提供するものである。

本発明の特徴は、(B)成分において低分子量のメタクリル酸エステルと、アクリル酸エステルの共重合体(即ち(B)成分)の内側と外側に比較的高分子量のメチルメタクリレート系重合体(A)、(C)成分を配置した、いわゆるサンドイッチ構造をとらせることに有る。このサンドイッチ構造は少くとも80%がメチルメタクリレートである重合体でかつ、 $\eta_{sp}/C$ が2以上の重合体ラテックス(即ち(A)成分)の存在下に、 $\eta_{sp}/C$ が1以下になるような条件下でメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルの混合物(即ち(B)成分)を添加重合し、更に(A)及び(B)成分を含有するラテックスの存在下に、 $\eta_{sp}/C$ が2以上となるような条件下メチルメタクリレート又はこれと共に重合可能なモノマー成分50%以下を含む混合物(即ち(C)成分)を添加重合する特に乳化系の三段重合法を適用

することにより容易に得られる。このサンドイッチ構造を形成するためには、二段目以降の存在下重合に於て乳化剤を新たに添加することなく重合を行い、(A)成分、(C)成分単独のポリマーの形成を実質的に押さえねばならない。

このように流動性が小さくかたい高分子量のメチルメタクリレート系成分を核とし、その周囲に滑性効果の大なる(B)成分を極めて密に重合させ、更にその外側を塩化ビニル樹脂と相溶性が大であるメチルメタクリレート系モノマーを重合させることによつて得た組成物を塩化ビニル樹脂に配合した本発明組成物は塩化ビニル樹脂のゲル化速度をはやめ、成形品の高温引張り伸度の向上等の二次加工性に優れる効果を発揮するのみでなく、(C)成分中にも塩化ビニル樹脂と相溶性の良いメタクリル酸エステルを含んでいるため、ブリード、ブレートアウトの発生という成形加工時の難問を解消出来、その上に透明性も損わぬ、しかも(C)成分中に含まれたメタクリル酸エステルは金属面への付着性が大き

いと考えられるにもかかわらず滑性の持続性を阻害せぬむしろ滑性の持続性を高めるという驚くべき効果をも有しており、以上の効果は従来の公知の組成物では達成することができない。例えばサンドイッチ構造の中身に当る(B)成分に塩化ビニル樹脂と相溶性の悪いステレンを加えた場合は、ブリード、ブレートアウト等を起しやすくなり成形加工時に金型等への付着物が増加するのみでなく透明性も低下する。又同様な現象により滑性の長期の持続性にも限界がでてくる。

本発明は三段重合法によるサンドイッチ構造と各成分特に(B)成分であるメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルとの相溶効果によつてすぐれた滑性と二次加工性を合せ持つた組成物を提供し、このような組成と構造によつて目的とする組成物が得られる。このサンドイッチ構造は塩化ビニル樹脂の滑性あるいは金属面からの離型性、金属面でのブリード、ブレートアウトの解消に極めて重要な要素であり、(A)成分、

(B)成分、(C)成分をそれぞれ単独で用いても、又(A)成分、(B)成分、(C)成分に使用されるモノマーを同時に一段で共重合させても優れた滑性は得られない。又(B)成分よりなる重合体を核としてその外側に(A)成分又は(C)成分よりなる重合体層を設けた、二層構造(例えば(B)成分をまず重合し、ついで(A)成分の存在下で(A)成分を重合する二段重合で得られる)の場合には、サンドイッチ構造の場合と異り金属面からの離型性や滑性の長期持続性が劣り、ゲル化特性や二次加工性が大巾に低下していく。(C)成分が存在せず(A)成分を芯とし、(B)成分を外層に有する場合、金属面からの離型性や滑性の長期持続性は悪く、ゲル化特性と二次加工性も大巾に低下する。

本発明の組成物に用いられる三段重合物において、(A)成分の含量は三段重合物100重量部中10~45重量部、好ましくは20~40部である。45部をこえると滑性が損われ、10部未満では滑性以外の二次加工性が損われ、且つ滑性の持続性も悪くなる。

(A)成分の分子量が大であることは本発明の一つの特徴であり、少くとも $\eta_{sp}/C$ が2以上を示すような分子量であることが優れた二次加工性ならびに滑性の持続性を発揮するために必要である。2未満ではポリメチルメタクリレートの加工性に及ぼす効果が認められない他に(B)成分との相乗効果も小さくなつて滑性の持続性も低下していく。

(A)成分はポリメチルメタクリレートもしくは少くとも80重量%以上がメチルメタクリレートである共重合体であるが、メチルメタクリレートの共重合の相手モノマーには特に制限はなく、最終組成物の使用目的に応じて適当な単量体を用いることが出来る。例えば芳香族ビニル、不飽和ニトリル、ビニルエステル、アクリル酸エステル又はメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル等のうちの一種または二種以上が用いられるが使用量が20%をこえると、本発明の特徴が損われてくるので好ましくない。更にジビニルベンゼン、アリルメタクリレート

特性等物性面で劣悪となる。

(B)成分で用いられるアクリル酸エステルとしては、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が使用出来、メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等が使用出来るが、アクリル酸エステルは特にガラス転移温度の低い単量体例えばブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルアクリレート等を用いた場合に効果が大きい。又この成果を発揮させるためには、(B)成分中のメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルがランダム共重合の形をとらせることが必要であり、メタクリル酸エステルにアクリル酸エステルをグラフトさせたり、又はその逆にした結合様式をとらせることは好ましくない。即ち生成物の中に例えばブチルアクリレート等の結合がプロック的に存在すると最終生成物を塩化ビニル系

等の多官能性単量体を(A)成分中に用いることも可能であるが、この場合の使用量は2%以下が好ましい。

三段重合物100重量部中の(B)成分の含量は40~70重量部、好ましくは50~60部である。40部未満では滑性が損われ、また70部を越えると二次加工性および滑性が失われる。(B)成分の大きな特徴は分子量を極めて低く保つことであり、(B)成分単独の $\eta_{sp}/C$ を少くとも1以下にすることが優れた滑性の持続性を得るために必要であり、好ましくは $\eta_{sp}/C$ が0.8~0.2である。 $\eta_{sp}/C$ が1を越えると(B)成分の特徴である滑剤的役割が失われ、最終的に三段重合物は優れた滑性を示さなくなる。(B)成分を構成するモノマー中、メタクリル酸エステルは30~70重量%、アクリル酸エステルは70~30重量%である。アクリル酸エステルが70%を越えると、最終生成物のガル化挙動が極端に悪くなつてしまうために、金属面からの離型性、押出量など滑性への効果は良好であるが、表面

樹脂に混合した組成物は全く透明性を失うことになる。

三段重合物100重量部中の(C)成分の含量は5~40重量部、好ましくは10~30部である。5部未満では優れた二次加工性を充分に発揮出来ない。又凝固、脱水、乾燥等の後工程で二次凝集をおこしやすくなり、生産性の面で問題がある。また40部を越えると滑性の長期持続性を失なうことになる。(C)成分は50%以下のメチルメタクリレートと共重合可能なモノマーを含むことが可能であるが、最終的に優れた二次加工性を有効に付与するためには、メチルメタクリレート単独モノマーの方が好ましく、また二次加工性の観点から $\eta_{sp}/C$ は少くとも2以上とすることが必要である。

三段重合物の合成は特に乳化重合で行われることが好ましいが、それに用いる乳化剤は通常知られるものが、又重合開始剤としては水溶性、油溶性の単独系またはレドフクズ系が用いられる。また各重合体の $\eta_{sp}/C$ は連鎖移動剤、重合

濃度等の一般の方法にて任意に調節される。以上の要領で合成された三段重合物(I)を塩化ビニル樹脂(II)と混合する方法は一般に行われている方法に従い特に制限はない。

得られた塩化ビニル樹脂組成物には必要により安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加えることもできる。

下記実施例、比較例中、部は重量部をあらわし、各例の(A)、(B)、(C)各成分の $\text{ppm}/\text{C}$ は、あらかじめ作成した各モノマー組成についての $\text{ppm}/\text{C}$ との検量線から求めたものである。

#### 実施例 1

搅拌機および環流冷却器つき反応容器にイオン交換水 280 部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、(A)成分のメチルメタクリレート 30 部、ローオクチルメルカプタン 0.003 部の混合物を仕込み、容器内を窒素にて置換したのち、搅拌下で反応容器を 65 ℃に昇温して 2 時間加熱搅拌した。

ローブチルアクリレート 20 部、ローオクチルメルカプタン 0.5 部の混合物を仕込み、容器内を窒素置換した後、搅拌下で反応容器を 65 ℃に昇温して 2 時間加熱搅拌する。つづいて(C)成分のメチルメタクリレート 50 部とローオクチルメルカプタン 0.005 部との混合物を 30 分間かかつて添加し、更に 2 時間搅拌して重合を終了し、以下実施例 1 と同様にして重合物を製造した。

#### 比較例 3

実施例 1 における(C)成分のメチルメタクリレート 20 部とローオクチルメルカプタン 0.002 部との混合物と(A)成分のメチルメタクリレート 30 部とローオクチルメルカプタン 0.003 部との混合物を加え、本比較例 3 の(A)成分として用い、(C)成分の添加をしない以外は実施例 1 と同様にして重合物を製造した。

#### 比較例 4

反応容器にイオン交換水 280 部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、メチルメタクリレート 80 部、

つづいて(B)成分のメチルメタクリレート 30 部、ローブチルアクリレート 20 部、ローオクチルメルカプタン 0.5 部の混合物を 1 時間にわたつて滴下し、添加終了後更に 2 時間搅拌した。しかしる後、この反応系に(C)成分のメチルメタクリレート 20 部、ローオクチルメルカプタン 0.002 部の混合物を 30 分間かかつて添加し、更に 2 時間搅拌し重合を終了した。得られたエマルジョンは冷却後塩化アルミニウムを用いて塩析し、沪過、洗浄、乾燥して重合物を製造した。

#### 比較例 1

(B)成分の組成をステレン 30 部、ブチルアクリレート 20 部、ローオクチルメルカプタン 0.5 部とする以外は実施例 1 と同様な条件で重合物を製造した。

#### 比較例 2

実施例 1 で用いた反応容器にイオン交換水 280 部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、(B)成分のメチルメタクリレート 30 部、ローブチルアクリレ

ト 20 部、ローオクチルメルカプタン 1.2 部を仕込み、容器内を窒素置換した後、搅拌下で反応容器を 65 ℃に昇温して 2 時間加熱搅拌して重合を終了し、以下実施例 1 と同様にして重合物を製造した。

上記各例の重合物の適量をポリ塩化ビニル樹脂(平均重合度 715) 100 部、ジブチル錫メルカブト 2.0 部、エポキシ系助剤 1.0 部、ジブチル錫マレート 0.5 部、滑剤 0.3 部と共にヘンシエルミキサーにて混合して得られた塩化ビニル系樹脂組成物の加工性の測定結果を表-1 にまとめて示した。

なお比較例 5 は重合物のみを添加しないで評価したものである。

表 - 1

	重合物の組成						加工特性						透明性 <sup>*4</sup> 全透 Haze	高溫引張り伸度 <sup>*5</sup> (kg)			
	(A)成分		(B)成分		(C)成分		ロール滑性 <sup>*1</sup>			*2 ステックネス		*3 グル化特性		*4 ブレート アクト (ブルム)			
	組成 MMA	組成 B <sub>1</sub> /C	組成 MMA/BA	組成 B <sub>1</sub> /BA	組成 MMA	組成 B <sub>1</sub> /C	1.0 phr	3.0 phr	5.0 phr	2.0 phr	T <sub>max</sub> (min)	M <sub>max</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	○	×	○	△	(8.0)
実施例1	30	5.0	30/20	0.6	20	5.0	8.5	4.0	4.2	18	1.8	5.0	○	○	8.0	230	
	“	“	B <sub>1</sub> /BA	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	
比較例1	30	5.0	30/20	0.6	20	5.0	8.5	4.0	4.2	10	2.3	4.7	×	○	8.0	230	
	“	“	MMA/BA	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	
“ 2	“	“	30/20	0.6	50	5.0	8.0	3.4	3.6	7	1.8	4.9	○	○	9.2	180	
“ 3	50	5.0	30/20	0.6	“	“	8.0	3.5	3.6	5	4.5	4.0	○	○	8.6	180	
“ 4	“	“	80/20	0.6	“	“	2.0	3.4	3.5	5	1.8	4.6	○	○	10.0	220	
“ 5	“	“	“	“	“	“	“	“	“	(3)	(3.0)	(4.5)	△	(84.0)	(8.0)	(150)	

( MMA : メチルメタクリレート、 B<sub>1</sub> : ステレン、 BA : ニーブルアクリレート )

( 括弧中( ) ) は重合物を添加しない場合の物性 )

\*1 ロール滑性 : 6 インチロールを用い、ロール混練温度 200 °C × 195 °C、ロール間隔 1 mm、試料 100 g にて混練し、5 分後にロール表面からの剥離性を比較した。評価は通常の 5 点法、5 が剥離最高、1 が剥離最低、数値の 5 に近い程滑性が大になることを示す。なお、phr はボリマ化ビニル 100 部に対する重合物の部数である。

\*2 ステックネス : ロール滑性に用いた配合と同一で、ロール混練温度 205 °C × 200 °C、間隔 1 mm、試料 100 g にて混練し( 但し重合物添加量、塩化ビニル樹脂に対して 2 phr )、ロール面にシートが粘着し、はがれなくなる時間を測定する。この時間が長い程高溫での滑性持続性が優っている。

\*3 グル化特性 : ブラベンダーブラスチコーダーを用いて測定した時の最大トルクに到るまでの時間 ( T<sub>max</sub> ) を示し、値の小さい程グル化が早い。温度 170 °C、回転数 30 rpm、充填量 50 g、予熱 5 分、添加量

3.0 phr。

\*4 透明性 : ロール滑性に用いた配合と同一で重合物添加量は塩化ビニル樹脂に対して 3 phr の試料を用いて、5 分混練した試料を 185 °C に加圧プレスし、厚さ 2 mm のプレス板を作成後、積分球式ヘンズメーターで測定した ( JIS K-6714 に準じて測定 )。

\*5 高温引張り伸度 : ロール滑性に用いた配合と同一で、重合物添加量は塩化ビニル樹脂に対して 3 phr の試料を用いて 5 分混練した試料を 185 °C で加圧プレスし、厚さ 1 mm のプレス板を作成後、ダンベル試片として 150 °C に調温したテンション引張り試験機を用いて破断伸度を測定。引張り速度 5.0 mm/min。

表 - 1 から明らかのように、全ての成分を一段で重合した場合は比較例 4 のように滑性への効果は全く認められず、(A)成分と(B)成分のみからなる二段重合組成物の比較例 3 は滑性が劣るのみならず、グル化速度が遅くなり、(C)成分と

(C)成分のみからなる二段重合組成物の比較例2も滑性が大巾に劣る。また比較例1は滑性が良好であるが、持続滑性(ステックレス)ゲル化特性が本発明の組成物より劣り、特にブレートアウトをおこすという欠点がある。

#### 実施例2～5、比較例6～8

実施例1で製造したと同様な条件で、但し(A)のモノマー成分をメチルメタクリレート30部、(B)のモノマー成分をヨーブチルメタクリレート30部、エチルアクリレート20部、(C)のモノマー成分をメチルメタクリレート20部とし、各成分の $\eta_{sp}/C$ をヨーオクチルメルカプタンの量で調整し、表-2に示すような種々の $\eta_{sp}/C$ を有する実施例2～5ならびに比較例6～8の重合物を製造し、実施例1と同様の配合で各塩化ビニル樹脂組成物をつくりその加工性を測定し、結果を表-2に示した。

表-2から明らかなように(A)成分、(C)成分の $\eta_{sp}/C$ が2未満の場合滑性が劣ると同時にゲル化速度が遅く、高溫での引張り伸度も劣る。ま

た(B)成分の $\eta_{sp}/C$ が1をこえると(比較例7)滑性が極端に劣る。これら比較例に比べ、本発明例は加工性の全てが優れている。

表-2

	重合物の組成						加工特性						
	(A)成分 メルカプタン (部)	$\eta_{sp}/C$	(B)成分 メルカプタン (部)	$\eta_{sp}/C$	(C)成分 メルカプタン (部)	$\eta_{sp}/C$	ロール滑性 1.0 phr 3.0 phr 5.0 phr 2.0 phr (min)	ステックレス Tmax (min)	ゲル化特性 Mmax (kg/cm <sup>2</sup> )	高溫引張り伸度 % (min)			
実施例2	0.003	5.0	0.5	0.5	0.002	5.0	3.6 4.0 4.5 30	1.6	4.6	230			
実施例3	0.01	3.0	0.5	0.5	0.002	5.0	3.5 3.9 4.1 30	1.7	4.8	210			
実施例4	0.003	5.0	0.5	0.5	0.006	3.0	3.6 4.0 4.8 30	1.6	4.9	200			
実施例5	0.02	2.0	0.5	0.5	0.002	5.0	3.6 3.8 4.0 25	1.8	4.6	210			
比較例6	0.05	1.0	0.15	0.5	0.002	5.0	3.0 3.4 3.5 8	3.5	4.3	180			
比較例7	0.003	5.0	0.5	2.0	0.002	5.0	2.9 3.2 3.4 5	1.5	4.9	210			
実施例6	0.003	5.0	0.5	0.5	0.03	1.0	8.1 8.4 8.6 7	3.8	4.1	170			

## 実施例6～8、比較例9～10

実施例1で製造したと同様な条件で、但し(B)成分のモノマーは全てエチルメタクリレート30部、(A)ブチルアクリレート20部とし、(A)成分及び(C)成分のモノマーを表-3のように変え、表-3に従つてヨーオクチルメルカプタンを適量加えて各実施例、比較例の重合物を製造した。各重合物を用い、実施例1と同様の配合で各塩化ビニル樹脂組成物をつくり、その加工性を評価し、結果を表-3に示した。

表-3から明らかなように(B)成分、(C)成分が本発明の範囲でも(A)成分のメチルメタクリレートのコモノマーのヨーオクチルアクリレートが20%を越えると、ロール滑性(滑性の持続性)は大巾に実施例6より劣る。

また、(A)成分、(B)成分が本発明の範囲でも(C)成分のメチルメタクリレートのコモノマーのエチルメタクリレートが50%を越えるとロール滑性は実施例7より大巾に劣る。

表-3

	重合物の組成								加工特性							高張引張り伸度	
	(A)成分			(B)成分		(C)成分			ロール滑性			ステンレス		グル化特性			
	モノマー 組成(部)	メルカプタ ン量(部)	% ppm	モノマー 組成(部)	メルカプタ ン量(部)	% ppm	モノマー 組成(部)	メルカプタ ン量(部)	% ppm	1.0 phr	3.0 phr	5.0 phr	2.0 phr	T <sub>max</sub>	M <sub>max</sub>		
実施例6	MMA/BA 25/5	0.003	4.0	0.5	0.6	-	MMA	-	-	-	-	-	-	-	-	220	
	MMA	-	-	-	-	-	MMA/EMA 15/5	-	-	3.5	4.0	4.2	18	1.3	4.9		
	" 7	30	0.003	5.0	0.5	-	MMA/EMA 18/5	-	-	3.0	3.6	4.1	4.3	17.5	1.4	4.9	210
実施例8	MMA/BA 25/5	0.003	4.0	0.5	-	-	MMA/BA 18/5	-	-	4.0	3.6	4.1	4.2	18	1.2	4.9	200
	MMA	-	-	-	-	-	MMA/EMA 8/12	-	-	-	-	-	-	-	-	190	
	" 9	20/10	0.001	4.0	0.5	-	MMA	-	-	5.0	3.4	3.6	3.8	8	1.5	4.6	
比較例9	MMA	-	-	-	-	-	MMA/EMA 8/12	0.0015	3.0	3.1	3.4	3.5	6	1.4	4.5	180	
	" 10	30	0.003	5.0	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

( DMA : エチルメタクリレート )

## 実施例9～11、比較例11～12

実施例1で製造したと同様な条件で、但し(B)成分のモノマー組成を表-4のように変え、2-オクテルメルカプタンは(A)成分、(B)成分、(C)成分とも実施例1と同量だけ加えて各実施例、比較例の重合物を製造した。

各重合物を用い、実施例1と同様の配合で、各塩化ビニル樹脂組成物をつくりその加工性を測定し、表-4に結果を示した。

表-4

重合物の組成	加工性					
	(A)成分 MMA/C モノマー 組成(%)	(B)成分 MMA/BA モノマー 組成(%)	(C)成分 MMA/C モノマー 組成(%)	ロール滑性 mm	ステック ネス mm	ゲル化速度 (min) (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例9	5.0	15/35	0.6	5.0	3.4	4.1
実施例10	10.0	25/25	—	—	3.5	4.2
実施例11	11.0	35/15	—	—	3.5	4.1
比較例11	5.0	5/45	—	—	2.8	3.6
比較例12	12.0	5.0	45/5	—	2.5	3.0

表-4から明らかなように、(B)成分のメチルメタクリレート含量が30%未満(比較例11)となるとロール滑性が低下すると共にステックネスも低下し、ゲル化速度が著しく遅くなる。またメチルメタクリレートの含量が70%を越える(比較例12)とロール滑性、ステックネスが低下する。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社  
代理人 弁理士 吉沢 敏

## 手続補正書

昭和56年3月9日

特許庁長官 島田春樹 殿

## 1. 事件の表示

特願昭55-66893号

## 2. 発明の名称

塩化ビニル樹脂組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 金澤脩三

## 4. 代理人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

三菱レイヨン株式会社 内

(6949) 弁理士 吉沢 敏



## 5. 補正命令の日付

(自発補正)

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の機

## 7. 補正の内容

(1) 11頁6行「ならびに滑性の持続性」の部分を削除する。

(2) 11頁6行「加工性」を「二次加工性」と訂正する。

(3) 11頁6～8行「他に……してくる」の部分を削除する。

(4) 22頁6行「比較例6～8」を「比較例6」と訂正する。

(5) 22頁下から3行～23頁1行「(a)成分、……劣る。また」の部分を削除する。

(6) 23頁1行「比較例9」を「比較例6」と訂正する。

(7) 23頁3行「これら」を「この」と訂正する。

(8) 24頁、表一2中、「比較例6の行」と「比較例8の行」とを削除し、「比較例7」を「比較例6」と訂正する。

(9) 25頁1行「比較例9～10」を「比較例9」と訂正する。

(10) 25頁11～14行「(a)成分、……また、」の部分を削除する。

(11) 26頁、表一3中、「比較例9の行」を削除し、「比較例10」を「比較例9」と訂正する。

(12) 27頁1行「比較例7～12」を「比較例8」と訂正する。

(13) 28頁、表一4中、「比較例11の行」を削除し、「比較例12」を「比較例8」と訂正する。

(14) 29頁1～5行「(a)成分……遅くなる。また」の部分を削除する。

(15) 29頁6行「比較例13」を「比較例8」と訂正する。